

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



REC'D	27 MAR 2000
WIPO	PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 29 FEV. 2000

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Pour le Directeur général de l'Institut
 national de la propriété industrielle
 Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

SIEGE
 INSTITUT
 NATIONAL DE
 LA PROPRIETE
 INDUSTRIELLE
 26 bis, rue de Saint Petersbourg
 75800 PARIS Cedex 08
 Téléphone : 01 53 04 53 04
 Télécopie : 01 42 93 59 30

THIS PAGE BLANK (USPTO)



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

cerfa
N° 55-1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réserve à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

99-8 MARS 1999
99 02975

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

L-1

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

08 MARS 1999

DATE DE DÉPÔT

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

brevet d'invention demande divisionnaire
 certificat d'utilité transformation d'une demande de brevet européen



Établissement du rapport de recherche

différé immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance oui non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

NOUVELLES COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE CROISSANCE

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

Forme juridique

AVENTIS CROPSCIENCE S.A.

S.A.

Nationalité (s)

FRANCAISE

Adresse (s) complète (s)

Pays

FRANCE

55, avenue René Cassin
69009 - LYON

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

oui

non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Ludovic BALMEFREZOL

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

D. GRAUD



INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

DEPARTEMENT DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg PH 99010
75800 Paris Cedex 08
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENRÉGISTREMENT NATIONAL

99 02975

TITRE DE L'INVENTION :

NOUVELLES COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE CROISSANCE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

RHONE-POULENC AGRO

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S): (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

VORS^{me} Jean-Pierre 9, chemin de Montpellas 69009 LYON

ZERROUK Robert La Combe de Berg 43220 - DUNIERES^{me}

GAUFFRE-GUIRARDEL Fabienne
1, rue Bagno A Ripoli 92350 - LE PLESSIS ROBINSON

CAMINADE Anne-Marie 17, rue de l'Esterel 31400 - TOULOUSE

MAJORAL Jean-Pierre 11, allée Montcalm 31520 - RAMONVILLE SAINT-AGNE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

LYON, le 31 MAI 1999


BALMEFREZOL Ludovic

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

NOUVELLES COMPOSITIONS PESTICIDES ET/OU REGULATRICES DE CROISSANCE

5

DESCRIPTION

La présente invention concerne des compositions pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes comprenant des dendrimères particuliers, les dites compositions étant, notamment, utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique ; de même que des procédés de traitement et/ou de protection des cultures et/ou d'hygiène publique ou domestique mettant en œuvre les dites compositions ; ainsi que des dendrimères particuliers.

On connaît de très nombreuses compositions pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, notamment par les brevets ou demandes de brevet français ou européens EP-869 712, FR-2 733 502, EP-854 676, EP-851 729, EP-823 212, etc.

Les brevets ou demandes de brevet français ou européens FR-2 761 601, EP-765 357, EP-736 059, EP-726 502 décrivent des utilisations de dendrimères.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions comprenant un dendrimère susceptible de former un gel associé à une matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes et utilisables en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique, les dites compositions étant sous la forme d'un gel.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la structure présente deux types de volumes d'insertion, notamment de matière active.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions à base de dendrimères susceptibles de former un gel et dont la structure comprend des cavités internes propres aux molécules de dendrimères elles mêmes ainsi que des espaces propres à la structure du gel formé par les dits dendrimères.

Un objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la matière active est pour partie localisée dans les cavités internes des dendrimères mis en œuvre et pour le reste dans la structure du gel que forment les dits dendrimères.

Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des compositions dont la moitié au moins de la matière active est localisée dans la structure du gel que forment les dendrimères mis en œuvre.

5 Un objet de la présente invention concerne des dendrimères à capacité renforcée, notamment des dendrimères susceptibles de former un gel.

10 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions pulvérulentes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel et associé à une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

15 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions insecticides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

20 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions fongicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

25 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions herbicides gélifiées à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

30 Un objet de la présente invention est de fournir des compositions gélifiées et régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes à base d'un dendrimère susceptible de former un gel.

35 Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des procédés de protection et/ou de traitement des cultures qui mettent en œuvre les compositions selon l'invention.

40 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions sous forme pulvérulente utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, les dites compositions pulvérulentes pouvant être stockées pendant de longues périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

45 Un objet de la présente invention est également de fournir des procédés de protection et/ou de traitement utiles en hygiène publique ou domestique et mettant en œuvre les compositions de l'invention, notamment les compositions insecticides et/ou régulatrices de croissance des insectes et/ou animaux nuisibles.

50 Un objet complémentaire de la présente invention est de fournir des appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides.

55 Les dits appâts insecticides et/ou nématocides et/ou acaricides et/ou rodenticides et se présentant sous la forme de compositions gélifiées sont également un objet de la présente invention.

5 Un objet supplémentaire de la présente invention est de fournir des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et présentant une stabilité dans le temps améliorée, particulièrement lors de longues périodes d'entreposage et ainsi de permettre de garder toute son efficacité à la matière active mise en œuvre.

10 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions dont la dangerosité de manipulation est très substantiellement réduite de part leur forme gélifiée.

15 Un objet de la présente invention concerne également des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière progressive.

20 Un objet complémentaire de la présente invention concerne des compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et dont la matière active est libérée de manière contrôlée.

25 Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions possédant, outre les avantages évoqués ci-dessus, une sécurité accrue pour les utilisateurs et/ou pour l'environnement, particulièrement des compositions selon l'invention mettant en œuvre une ou plusieurs matières actives toxiques.

30 Un autre objet de la présente invention est de fournir des procédés de préparation de compositions sous forme gélifiée utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

35 Un autre objet de la présente invention est de fournir des dendrimères particuliers susceptibles de former un gel.

30 Compositions selon l'invention

35 Il a maintenant été trouvé que ces objectifs pouvaient être atteints en tout ou partie grâce aux compositions selon l'invention utilisables notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique. Les dites compositions selon l'invention comprennent

40 - une matière active utilisable notamment dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique ;
 - un dendrimère susceptible de former un gel ;
 - un support liquide, minéral ou organique.

45 Pour le présent texte, on entend par matière active toute matière active utilisable en agriculture et/ou en hygiène publique ou

domestique, notamment toute matière active pesticide et/ou toute matière active régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes ou animaux nuisibles.

5 L'invention porte également, et cela fera l'objet d'un développement ultérieur, sur des compositions selon l'invention qui comprennent des mélanges, des associations, des combinaisons ou toute autre forme de formulation de plusieurs des dites matières actives.

10 Un aspect essentiel de la présente invention réside dans la mise en œuvre de dendrimères particuliers.

15 Le terme dendrimère désigne des polymères dont la structure spatiale prend la forme d'une arborescence, d'où l'utilisation d'un préfixe emprunté à la langue grecque et dérivé du terme *dendro* signifiant arbre, pour désigner cette famille de macromolécules polymériques de structure arborescente.

20 Les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont plus particulièrement des macromolécules dont la structure arborescente s'étend dans toutes les directions à partir d'une partie centrale.

25 Ainsi, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, dite cœur du dendrimère, et à laquelle sont liées des séries de chaînes ramifiées, appelées dendrons.

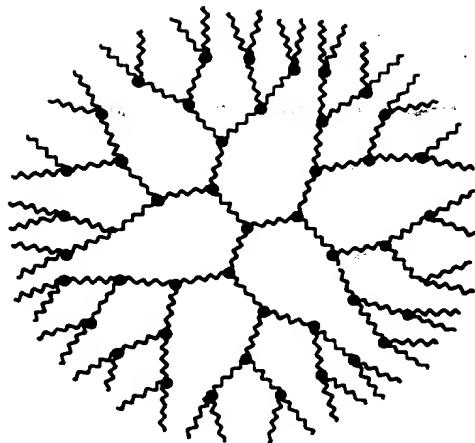
30 La figure (I) donne une représentation schématique de la structure arborescente du type de celle des dendrimères des compositions selon l'invention. La dite structure comprend

- un cœur, le plus souvent constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ou dendrons ;

35 - des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au dit cœur, et organisées de manière arborescente ;

- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des dites branches ;

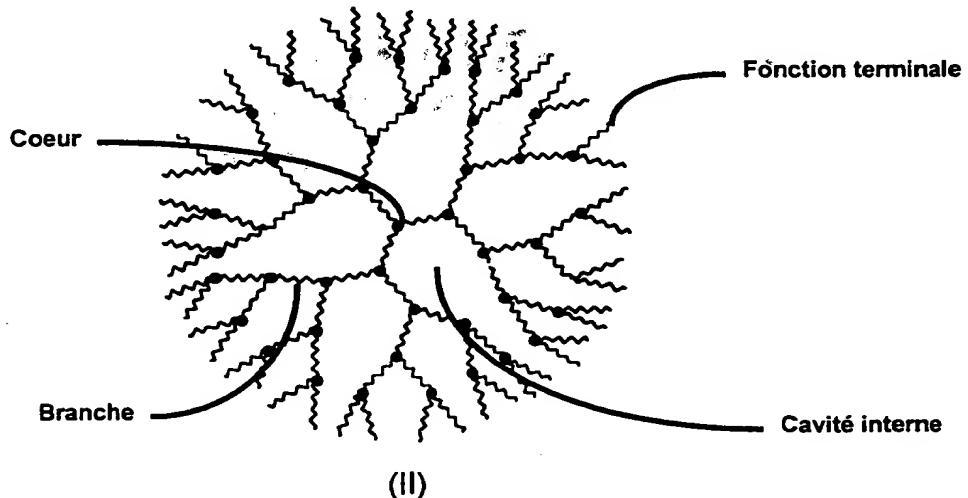
- des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.



(I)

5

La représentation schématique de la figure (II) reprend la figure (I) complétée par une légende, permettant ainsi une illustration plus précise des éléments que peut comprendre la structure arborescente du type de celle des dendrimères de l'invention.



10

15 Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées. Le cœur des dendrimères de la présente invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché. Des précisions concernant le cœur des dits

20

dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention seront données dans le présent texte lors de la description détaillée des dits dendrimères.

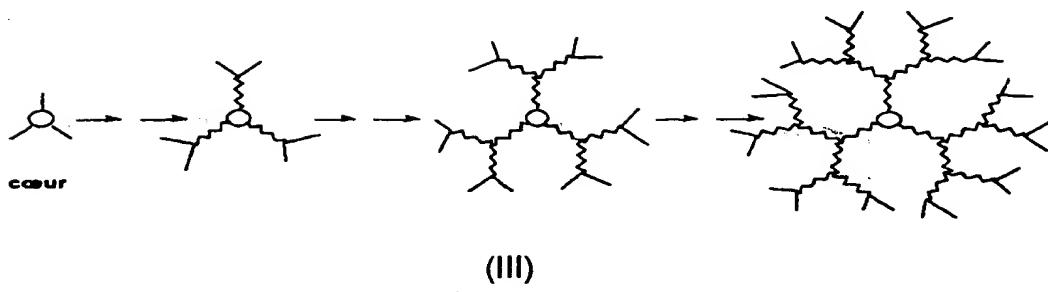
5 Les dendrons des dits dendrimères sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

10 Les fonctions terminales des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dits dendrimères certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

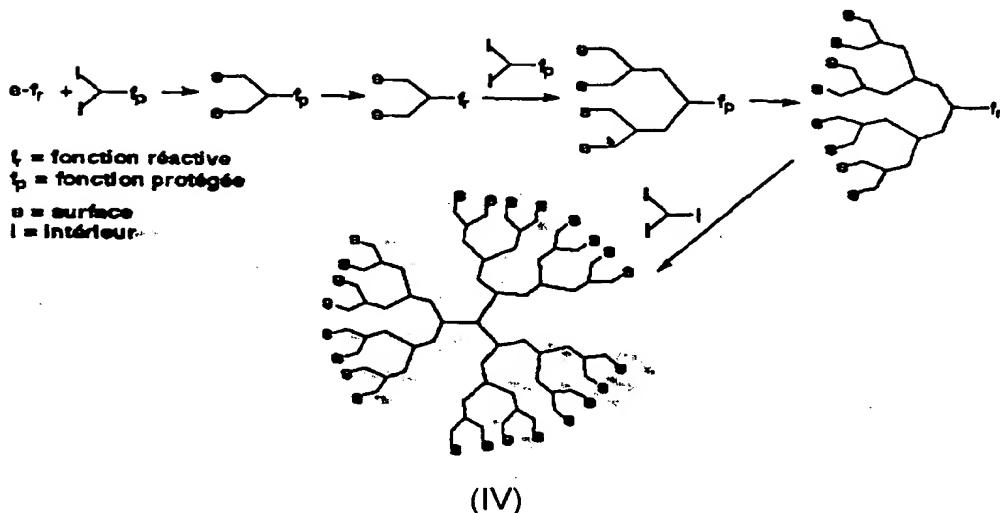
15 20 Les cavités internes des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention résultent, de façon inhérente, de l'existence des ramifications des dits dendrimères. Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

25 30 Pour la préparation des dendrimères utiles pour les compositions de la présente invention, on peut, principalement, citer deux types de méthodes de synthèse, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

35 40 - dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;
- dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV) .



5



10

En outre, par ces modes de construction, l'ensemble des points de jonction des branches situés à une distance similaire du cœur des dendrimères employés pour les compositions selon l'invention peuvent être définis comme faisant partie d'une même génération, chaque génération peut alors définir pour les dits dendrimères des couches constituées par ces points de jonction.

15

D'autre part, ce mode de construction des dendrimères, par répétition d'étapes, est avantageux en ce qu'il peut permettre un contrôle précis, entre autres, de leur masse moléculaire, de leur taille, de leur forme ainsi que de leur capacité à réagir chimiquement.

20

On peut se reporter aux différents textes de l'ouvrage Les dendrimères de l'association ECRIN publié en juin 1998 par les éditions SACER, dans lesquels sont décrits des dendrimères, le contenu de ces textes étant, par référence, incorporé à la présente description.

25

Les compositions selon l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent une matière active telle que définie précédemment, un dendrimère susceptible de former un gel et un support liquide, minéral ou organique.

5 En outre et selon les besoins ou la nature de la maladie à traiter, des végétaux nuisibles, des insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer, ou selon les degrés d'infestation de ces nuisibles, ou encore selon les conditions climatiques et/ou édaphiques, 10 les compositions selon l'invention peuvent contenir toutes autres substances habituelles pour la formulation de compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

15 Parmi ces composés, on peut citer, à titre d'exemple, les adjuvants, les agents anti-mottants, les colorants, les épaississants, les agents tensioactifs, les composés anti-mousse, les détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, les dispersants, les agents d'alcalinisation telles les bases, les agents d'adhésion, les émulsifiants, les agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que les destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, les agents anticorrosion ou toute autre 20 substance spécifique à un emploi particulier des compositions selon l'invention telles, par exemple, des substances attractives et/ou alimentaires pour la préparation d'appâts insecticides notamment.

25 Plus généralement, les compositions selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs solides ou liquides correspondants aux techniques habituelles de la mise en formulation et acceptables pour des usages en agriculture et/ou en hygiène publique ou domestique par exemple.

30 Ces additifs peuvent être présents, dans les compositions selon l'invention, en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids des dites compositions.

35 Egalement selon les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles et/ou des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, les compositions selon l'invention peuvent contenir une ou plusieurs matières actives associées de type fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles et/ou régulatrice de croissance des plantes et/ou des insectes et/ou une ou 40 plusieurs matières actives herbicides.

45 D'une manière générale, les matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance pouvant entrer dans la formulation des compositions selon l'invention sont celles listées dans tout ouvrage phytosanitaire, par exemple L'Index Phytosanitaire (publié par la Direction

technique de l'Association de Coordination Technique Agricole ou A.C.T.A.) ou encore The Pesticide Manual (du British Crop Protection Council, édité par Clive Tomlin).

Préférentiellement, et parmi les matières actives fongicides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer l'azaconazole, l'azoxystrobine, le bénalaxyl, le bénomyl, le bromuconazole, le captafol, le captane, le chloroneb, le chlorotalonil, le cymoxanil, le cyproconazole, le difénoconazole, le diméthomorphe, le diniconazole, le dodémorphe, la dodine, l'époxyconazole, l'étaconazole, la famoxadone de nom chimique 5-méthyl-5-(4-phénoxyphényl)-3-(phénylamino-2,4-oxazolidinedione) qui est décrite dans l'un des brevet ou demande de brevet US-4 957 933 ou WO-9 012 791, la fénamidone dont le nom chimique est la 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one et qui est décrite dans la demande de brevet EP-551 048 et son énantiomère (4-S) décrit dans la demande de brevet EP-629 616, le fénarimol, le fenbuconazole, la fenpropidine, le fenpropimorphe, le fluazinam, le fludioxonil, le flusilazole, la flusulfamide, le flutolanol, le flutriafol, le flusilazole, le folpel, le fosetyl-Al, ses sels ainsi que l'acide phosphoreux et ses sels, la guazatine, l'hexaconazole, l'ipconazole, l'iprodione, l'iprovalicarb, le krésoxim-méthyle, le mancozèbe, le manèbe, la mépanipyprime, le métalaxyl, le metconazole, le métirame, le métirame-zinc, l'oxadixyl, le penconazole, le pencycuron, le prochloraz, la procymidone, le propamocarbe, le propiconazole, le pyriméthanyl, le quinoxyfène, le tébuconazole, le tétraconazole, le thiram, le triadiméfon, le triadiménol, le tricyclazole, le tridémorphe, la trifloxystrobine, le triticonazole, le zinèbe et le ziram.

Parmi les matières actives insecticides, acaricides, nématocides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer l'acéphate, l'acétamipride, l'aldicarb, l'amitraz, l'avermectine et ses dérivés, l'azinphos-méthyl, le bifénazat, la bifenthrine, le biomit, la buprofénzine, le carbaryl, le cartap, le chlorpyrifos, la chlothianidine, la cyhexatine, le diafenthiuron, le dichlorvos, le dicofol, le diflubenzuron, l'éthion, l'éthiprole, l'éthoprop, l'éthoprophos, l'étoxazol, le fénamiphos, le fénoxycarb, le fipronil et les composés de la famille des arylpyrazoles, l'imidaclopride, l'indoxacarb, le malathion, le méthamidophos, le méthomyl, la milbémectine et ses dérivés, le monocrotophos, le nitenpyram, la phosalone, le phosphamidon, le pirimicarb, la pymétroziné, les pyréthrines et leurs dérivés (la perméthrine par exemple), le pyrimidifen, le sulprophos, le tébufénozide, la téfluthrine, le thiacloprid, le thiamethoxam, le thiodicarb, le thifanox, le triazophos, et le vamidothion.

5 Parmi les matières actives herbicides qui peuvent être employées seules ou en association avec d'autres matières actives, notamment pesticides, dans les compositions selon l'invention, on peut citer l'acétochlor, l'aclonifen, l'acifluorfen, l'alachlor, l'asulam, l'atrazine, la benfluraline, le bifénox, le bromoxynil, le carbétamide, le chlortoluron, le cinosulfuron, le clodinafop, le diflufénican, le diméfuron, le dinoterb, le florasulam, le fluazolate, la flucarbazone, le flufenacet le flupyrifuron la flurtamone, le glyphosate, le glyphosinate, l'imazamox, l'imazaquine, l'imazéthapyr, le iodosulfuron, le ioxynil, l'isoproturon, l'isoxachlortole, l'isoxaflutole, le MCPA, le métobromuron, le métolachlor, le métosulam, l'oxadiargyl, l'oxadiazon, le paraquat, la pendiméthaline, la phosphonothrixine, le prétilachlor, le primisulfuron, le propaquizafop, la propazine, le pyribenzoxime, le pyridafol, les quizalofop, la sulfentrazone, le thénylchlor, le thiazopyr, et la trifluraline.

10 15 Dans les compositions selon l'invention, la ou les matières actives peuvent se présenter sous différentes formes physiques, notamment sous forme solide, ainsi que sous forme liquide ou semi-liquide.

20 La ou les matières actives des compositions selon l'invention sont présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70% en poids des dites compositions.

25 Les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, également appelés dendrimères selon l'invention, sont les dendrimères susceptibles de former un gel.

30 35 Une méthode avantageuse pour connaître si un dendrimère particulier est susceptible de former un gel consiste à mélanger, à une température d'environ 65°C, du dit dendrimère avec de l'eau en proportions pondérales respectives 1,5/98,5 ; le mélange forme un gel au sens de la présente invention si, après 48 heures, le produit obtenu ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

40 Selon une autre méthode permettant de connaître si un dendrimère particulier est susceptible de former un gel de qualité particulièrement avantageuse pour l'invention, on mélange, à température ambiante, du dit dendrimère avec de l'eau en proportions pondérales respectives 1/1 ; le mélange forme un gel au sens de la présente invention si, après deux semaines, le produit obtenu ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

45 Selon un autre aspect de l'invention, les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères particuliers utiles pour les

compositions selon l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé consistant par exemple en un composé de poids moléculaire élevé ou en un agrégat de molécules de dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention, en association intime avec un support liquide, minéral ou organique.

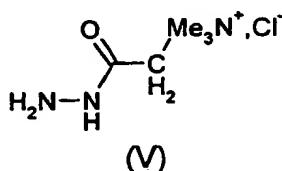
Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères pour l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

Les dendrimères selon l'invention et qui sont donc les dendrimères susceptibles de former un gel, peuvent notamment être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères utiles selon l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères utiles selon l'invention et qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention et qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner des dendrimères particuliers dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et qui sera appelé réactif de Girard T pour la suite du présent texte, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P pour la suite du présent texte.



5 Les dites fonctions terminales des dendrimères selon l'invention sont généralement rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu chimique organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

10 Le dit maillon de connexion des dendrimères de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

15 Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini précédemment et contenant, outre des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes ou tout autre élément utiles pour conférer aux dendrimères selon l'invention les propriétés les caractérisant, notamment leur réactivité chimique et/ou leur capacité à pouvoir former un gel au sens de la présente invention.

20 Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxy sulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyoxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle, acyle.

5 De manière préférée, les dendrimères mis en oeuvre dans les compositions selon l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne ayant l'azote comme premier élément et le bismuth comme dernier élément. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

10 Ces liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, de préférence compris entre 20 et 20 000.

15

20 Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention est, le plus souvent constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

25 Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple, qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

30 De manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères selon l'invention dits de première génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

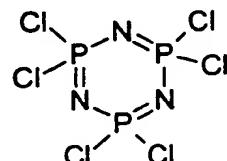
35 Le plus souvent, le cœur des dendrimères selon l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

40 Le cœur des dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

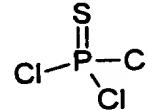
A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention,

on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est donnée ci-dessous par les figures (VI) et (VII).

5 Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères selon l'invention.



(VI)



(VII)

10 Comme définies plus haut, les branches ou dendrons des dendrimères selon l'invention sont, le plus souvent, constitués de chaînes organiques ramifiées liées au cœur des dits dendrimères.

15 Les dites chaînes organiques ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

20 Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit, les dendrimères selon l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

25 Les dendrimères selon l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères selon l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total de motifs chimiques sont identiques ou similaires les uns aux autres. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères selon l'invention peuvent se composer de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

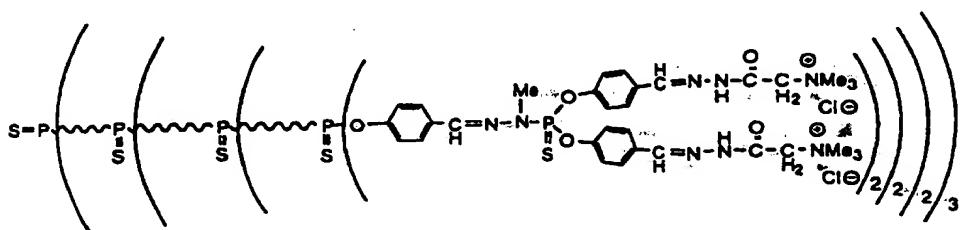
30 35 Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères utilisés pour les compositions selon l'invention peuvent par exemple être choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-

dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazynoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxy sulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle, acyle.

Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention comprennent des cavités internes résultant de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes peuvent notamment permettre l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dits dendrimères. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) ci-dessous donne une représentation d'un tel dendrimère.



35

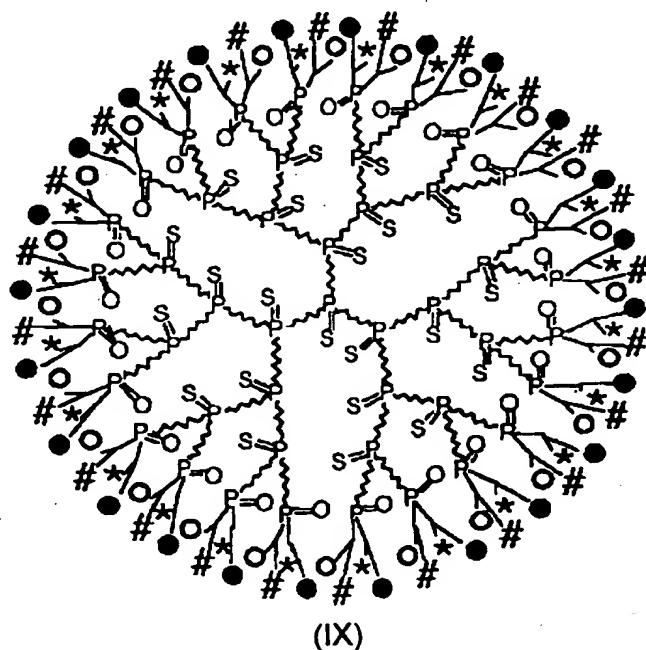
(VIII)

D'autre part et de part la variété et le nombre de fonctions terminales que peuvent comporter les dendrimères mis en œuvre dans les

compositions selon l'invention, les dits dendrimères peuvent être qualifiés de multiplurifonctionnalisés.

Ainsi, on qualifie de multiplurifonctionnalisé, un dendrimère mis en œuvre dans les compositions selon l'invention qui porte à sa périphérie plusieurs fonctions terminales de natures chimiques différentes, d'où le préfixe pluri, et dont la pluralité des dites fonctions chimiques est répétée du fait des multiples fonctions terminales du dit dendrimère, d'où le préfixe multi.

Une représentation symbolique d'un tel dendrimère multiplurifonctionnalisé, plus précisément multitetrafonctionnalisé, pouvant être employé dans les compositions selon l'invention est donnée ci-dessous par la figure (IX) dans laquelle les symboles O, ●, ★ et # représentent des fonctions terminales de quatre natures chimiques différentes et les lignes brisées les dendrons du dendrimère représenté.



Les gels formés par les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont la particularité de pouvoir comprendre, au sein de leur structure, des volumes d'insertion, par exemple de matière active, de deux natures :

- les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;
- les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

En d'autres termes, les cavités internes sont dans les dendrimères mis en œuvre dans les compositions selon l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

5 Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³. L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de 1nm (nanomètre) de côté.

10 Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention ont des dimensions, en général, comprises entre 0,0005 et 50µm³, de préférence entre 0,001 et 20µm³. L'unité de mesure permettant d'apprécier la taille de ces volumes correspond au volume d'un cube de 1µm (micromètre ou 15 micron) de côté.

20 Les dendrimères employés dans les compositions selon l'invention sont généralement compris dans les compositions selon l'invention en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids des dites compositions.

25 L'invention concerne encore des compositions utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et contenant des dendrimères selon l'invention ainsi qu'une ou plusieurs 30 matières actives localisées en tout ou partie dans les espaces interstitiels des dits dendrimères et, pour le reste, intégrées au sein des cavités internes des dits dendrimères.

35 Les compositions selon l'invention qui sont particulièrement avantageuses sont celles dont la moitié au moins de la matière active est contenue dans les espaces interstitiels des gels formés par les dendrimères selon l'invention.

35 Cette caractéristique de compositions selon l'invention de pouvoir intégrer une partie de la matière active au sein des espaces dits interstitiels, c'est-à-dire au sein de la structure des gels que peuvent former les dendrimères mis en œuvre, est particulièrement intéressante lorsque la taille de la dite matière active rend difficile, voire impossible, sa localisation au sein des cavités internes des dits dendrimères.

40 L'invention concerne donc des compositions telles que décrites précédemment mais également des compositions selon l'invention comprenant plusieurs matières actives, en particulier plusieurs matières actives utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique, notamment plusieurs matières actives pesticides

et/ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

5 Les compositions selon l'invention associant ou combinant plusieurs des dites matières actives présentent un intérêt tout particulier lorsque les dites compositions permettent la mise en œuvre de plusieurs matières actives possédant des spectres d'activité complémentaires ou bien encore lorsque les dites matières actives possèdent des propriétés telles que leur association ou leur combinaison peut permettre une amélioration notable de l'action respective de chacune de ces matières actives ou bien permettre une diminution de la quantité respective de chaque matière active utilisée, cette dernière qualité étant particulièrement importante pour des raisons écologiques aisément compréhensibles.

10 Ainsi, un intérêt tout particulier des compositions selon l'invention peut résider dans la possibilité d'associer ou de combiner plusieurs matières actives, notamment dans la possibilité d'associer ou de combiner une ou plusieurs substances de type insecticides et/ou acaricides et/ou rodenticides et/ou nématocides et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles à un ou plusieurs agents attracteurs des dits insectes ou animaux nuisibles.

15 Outre une ou plusieurs matières actives telles que définies plus haut et un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel, les compositions selon l'invention comprennent un support liquide, minéral ou organique.

20 Pour l'exposé de la présente invention, on entend le plus souvent par support liquide, minéral ou organique, aussi bien un solvant employé seul qu'une association de plusieurs solvants. Une telle association étant alors constituée d'un solvant et d'un ou plusieurs co-solvants miscibles ou non l'un à l'autre.

25 Comme solvants mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, on peut employer de l'eau et/ou des solvants organiques.

30 Lorsqu'on utilise de l'eau comme solvant dans les compositions selon l'invention, son pH peu indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique qu'à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en œuvre.

35 Les solvants organiques éventuellement employés pour les compositions selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

40 Parmi les solvants organiques utilisés pour les compositions selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol,

l'éthanol, l'acétonitrile, le tetrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

5 Pour les compositions selon l'invention, la quantité de solvant peut varier de 0 à 99% en poids des dites compositions.

10 Pour les compositions selon l'invention qui mettent en œuvre un solvant et un ou plusieurs co-solvants, les quantités relatives de ces dits solvants et co-solvants varient dans des proportions du rapport solvant/co-solvant allant de 95/5 à 50/50.

Préparation des compositions selon l'invention

15 La présente invention concerne également les méthodes de préparation des compositions selon l'invention.

20 Les méthodes de préparation et de formulation des compositions selon l'invention font le plus souvent usage des techniques habituelles de la mise en formulation, toutefois, à titre d'exemple et afin de permettre une meilleure illustration de la présente invention, est donnée ci-dessous une méthode de préparation de compositions selon l'invention.

25 A défaut de toute autre mention, les quantités des différents constituants utilisés au cours des dites préparations sont exprimées en pourcentage en poids de composition préparée.

30 Ainsi, pour préparer les dites compositions, on commence généralement par mélanger au solvant, ou bien au mélange solvant/co-solvant(s), le ou les dendrimères susceptibles de former un gel en une quantité le plus souvent comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%. Puis, au mélange ainsi réalisé, on ajoute la ou les matières actives en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70%. Les additifs et adjuvants de formulation éventuellement mis en œuvre dans les compositions selon l'invention peuvent être ajoutés lors de l'une ou l'autre des étapes précédemment décrites, l'homme de l'art saura déterminer l'étape la plus indiquée ainsi que les quantités utiles des dits additifs et adjuvants, les dites quantités étant avantageusement comprises entre 0 et 50%. Après stockage, pendant une durée le plus souvent comprise entre quelques heures et quelques semaines, à une température en général comprise entre la température ambiante et environ 80°C, de préférence comprise entre 30 et 70°C, le mélange ainsi réalisé permet d'obtenir les compositions selon l'invention.

Compositions pulvérulentes utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique

5 Un autre aspect de la présente invention concerne des compositions pulvérulentes utilisables dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique et qui, mélangées à un solvant ou support liquide, minéral ou organique, sont susceptibles de reprendre la forme de compositions sous forme gélifiée, les dites compositions sous forme gélifiée étant du type de celles décrites précédemment dans le 10 présent texte.

15 Les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être obtenues par élimination totale ou partielle du ou des solvants des compositions sous forme gélifiée selon l'invention décrites plus haut et contenant, outre le ou les solvants, une ou plusieurs matières actives pesticides et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes, un dendrimère selon l'invention susceptible de former un gel et, éventuellement, un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation.

20 Ainsi, les dites compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent, par exemple, contenir des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents tels les sels de métaux alcalino-terreux, des dispersants, des agents d'alcalinisation telles les bases, des agents d'adhésion, des 25 émulsifiants, des agents oxydants tels que les capteurs de radicaux libres ou que des destructeurs catalytiques d'hydroperoxydes, des agents anticorrosion ou toute autre substance spécifique à un emploi particulier des compositions selon l'invention telles, par exemple, des substances attractives et/ou alimentaires pour la fabrication d'appâts, notamment insecticides.

30 Plus généralement, les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent comprendre tous les additifs correspondants aux techniques de la mise en formulation et acceptables pour des usages dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique par exemple.

35 Les matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les matières actives employées pour la formulation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites en détail dans le présent texte. Parmi les dites matières actives mises en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut, à titre d'exemple, mentionner l'azaconazole, l'azoxystrobine, le bénalaxyl, le bénomyl, le bromuconazole, le captafol, le 40 captane, le chloroneb, le chlorotalonil, le cymoxanil, le cyproconazole, le difénoconazole, le diméthomorphe, le diniconazole, le dodémorphe, la dodine, l'époxyconazole, l'étaconazole, la famoxadone dont le nom

chimique est la 5-méthyl-5-(4-phénoxyphényl)-3-(phénylamino-2,4-oxazolidinedione) et qui est décrite dans l'un des brevet ou demande de brevet US-4 957 933 ou WO-9 012 791, la fénamidone de nom chimique 4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline=5-one qui est décrite dans la demande de brevet EP-551 048, et son énantiomère (4-S) décrit dans la demande de brevet EP-629 616, le fénarimol, le fenbuconazole, la fenpropidine, le fenpropimorphe, le fluazinam, le fludioxonil, le flusilazole, la flusulfamide, le flutolanil, le flutriafol, le flusilazole, le folpel, le fosetyl-Al, ses sels ainsi que l'acide phosphoreux et ses sels, la guazatine, l'hexaconazole, l'ipconazole, l'iprodione, l'iprovalicarb, le kréoxim-méthyle, le mancozèbe, le manèbe, la mépanipyrimé, le métalaxyl, le metconazole, le métirame, le métirame-zinc, l'oxadixyl, le penconazole, le pencycuron, le prochloraz, la procymidone, le propamocarbe, le propiconazole, le pyriméthanyl, le quinoxyfène, le tébuconazole, le tétraconazole, le thiram, le triadiméfon, le triadiménol, le tricyclazole, le tridémorphe, la trifloxystrobine, le triticonazole, le zinèbe et le ziram, l'acéphate, l'acétamipride, l'aldicarb, l'amitraz, l'avermectine et ses dérivés, l'azinphos-méthyl, le bifénazat, la bifenthine, le biomit, la buprofazine, le carbaryl, le cartap, le chlorpyrifos, la chlothianidine, la cyhexatine, le diafenthiuron, le dichlorvos, le dicofol, le diflubenzuron, l'éthion, l'éthiprole, l'éthoprop, l'éthoprophos, l'étoxazol, le fénamiphos, le fenoxy carb, le fipronil et les composés de la famille des arylpyrazoles, l'imidaclopride, l'indoxacarb, le malathion, le méthamidophos, le méthomyl, la milbémectine et ses dérivés, le monocrotophos, le nitenpyram, la phosalone, le phosphamidon, le pirimicarb, la pymétrozine, les pyréthrines et leurs dérivés (la perméthrine par exemple), le pyrimidifen, le sulprophos, le tébufénozide, la téfluthrine, le thiacloprid, le thiamethoxam, le thiodicarb, le thifanox, le triazophos, et le vamidothion, l'acétochlor, l'acetonfen, l'acifluorfen, l'alachlor, l'asulam, l'atrazine, la benfluraline, le bifénox, le bromoxynil, le carbétamide, le chlortoluron, le cinosulfuron, le clodinafop, le diflufénican, le diméfuron, le dinoterb, le florasulam, le fluazolate, la flucarbazone, le flufenacet le flupyrifuron la flurtamone, le glyphosate, le glyphosinate, l'imazamox, l'imazaquine, l'imazéthapyr, le iodosulfuron, le ioxynil, l'isoproturon, l'isoxachlortole, l'isoxaflutole, le MCPA, le métobromuron, le métolachlor, le métosulam, l'oxadiargyl, l'oxadiaxon, le paraquat, la pendiméthaline, la phosphonothrixine, le prétilachlor, le primisulfuron, le propaquizafop, la propazine, le pyribenzoxime, le pyridafol, les quizalofop, la sulfentrazone, le thénylchlor, le thiazopyr, et la trifluraline...**

La ou les matières actives des compositions pulvérulentes selon l'invention sont présentes en des quantités comprises entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids des dites compositions pulvérulentes.

De même, les dendrimères mis en œuvre dans les compositions pulvérulentes selon l'invention sont les dendrimères employés pour les compositions sous forme gélifiée selon l'invention et précédemment décrites.

5 De manière générale, les dits dendrimères ont pour principale caractéristique d'être susceptibles de former un gel tel que décrit précédemment et d'ainsi conférer aux compositions pulvérulentes selon l'invention leur propriété essentielle de permettre la reconstitution des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

10 Le ou les dendrimères utiles pour les compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être présents dans les dites compositions pulvérulentes en des quantités comprises entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids des dites compositions pulvérulentes.

15 Il a donc été découvert que les compositions sous forme gélifiée selon l'invention peuvent être débarrassées de tout ou partie du ou des solvants qu'elles comprennent, permettant ainsi la préparation des compositions pulvérulentes selon l'invention.

20 Comme techniques mises en œuvre pour la préparation des dites compositions pulvérulentes selon l'invention, on peut citer la lyophilisation ou encore l'atomisation.

25 La lyophilisation a pour but d'obtenir des compositions pulvérulentes selon l'invention qui soient solides, friables, d'un aspect poreux, et se caractérisant essentiellement par une très grande avidité pour le ou les solvants pouvant être mis en œuvre lors de la reconstitution, à partir des dites compositions pulvérulentes, des compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

30 La lyophilisation consiste à extraire le ou les solvant contenus dans les compositions sous forme gélifiée selon l'invention, par interaction des techniques du vide et du froid. En effet, un cycle de lyophilisation peut comporter plusieurs phases, notamment une phase préalable de congélation de la composition à lyophiliser suivie d'une phase d'élimination du ou des solvants.

35 Le séchage par atomisation des compositions sous forme gélifiée selon l'invention peut s'effectuer de manière habituelle dans tout appareil connu tel que, par exemple, une tour d'atomisation associant une pulvérisation d'une dite composition sous forme gélifiée et réalisée par une buse ou une turbine, avec un courant de gaz chaud.

40 Les conditions de mise en œuvre sont généralement fonction de la nature du ou des solvants à éliminer et/ou de la nature du ou des dendrimères selon l'invention employés et/ou de la thermosensibilité de la ou des matières actives mises en œuvre ainsi que de l'atomiseur utilisé ;

ces conditions sont généralement telles que la température de l'ensemble de la composition selon l'invention au cours du séchage ne dépasse pas 150°C, de préférence ne dépasse pas 110°C.

5 Les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce que, par mélange à un ou plusieurs solvants appropriés, elles peuvent permettre la recomposition de compositions sous forme gélifiée selon l'invention.

10 De manière avantageuse, le ou les solvants utiles pour être mélangés aux compositions pulvérulentes selon l'invention peuvent être choisis parmi l'eau et/ou les solvants organiques.

15 Lorsque l'eau est employée comme solvant ajouté aux compositions pulvérulentes selon l'invention, son pH peut indifféremment prendre des valeurs correspondant à un milieu basique que des valeurs correspondant à un milieu acide, par exemple selon le type de dendrimère mis en oeuvre.

20 Les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention sont des solvants organiques protiques ou aprotiques.

25 Parmi les solvants organiques éventuellement ajoutés aux compositions pulvérulentes selon l'invention, les solvants organiques polaires sont préférés, les dits solvants organiques sont avantageusement choisis parmi le glycérol, l'éthanol, l'acetonitrile, le tétrahydrofurane, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone ou la cyclohexanone.

30 Outre la possibilité de permettre la recomposition de compositions sous forme gélifiée selon l'invention, les compositions pulvérulentes selon l'invention sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles peuvent être stockées pendant de longues périodes et en l'absence de tout soin, le tout sans altération substantielle de leurs caractéristiques.

Nouveaux dendrimères

35 Parmi les dendrimères susceptibles de former un gel et utilisables dans les compositions selon l'invention, une famille particulièrement intéressante comprend de nouveaux dendrimères qui constituent un aspect supplémentaire de la présente invention. Pour la suite du présent exposé, ces nouveaux dendrimères seront qualifiés de dendrimères objets de l'invention.

40 Les gels qui sont susceptibles d'être formés par les dendrimères objets de l'invention, sont des colloïdes de phase

substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé comprenant par exemple un composé de poids moléculaire élevé ou un agrégat de molécules de dendrimères objets de l'invention, en association intime avec un liquide.

5 Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères objets de l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

10 Comme cela a déjà pu être mentionné plus haut dans le présent exposé, les dendrimères objets de l'invention sont des macromolécules constituées d'une partie centrale, le cœur, auquel sont liées des séries de chaînes ramifiées, les dendrons.

15 Les dits dendrimères possèdent le plus souvent une structure arborescente, la dite structure comprenant

- un cœur, en général constitué d'un groupement chimique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées ;

20 - des branches, généralement composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au cœur, et organisées de manière arborescente ;

- des fonctions chimiques terminales, c'est-à-dire constituant l'extrémité périphérique des branches ;

25 - des cavités internes résultant, de façon inhérente, des ramifications des dites branches.

Le cœur organique est donc la partie centrale des dendrimères objets de l'invention. Il est, en général, constitué d'un groupement chimique, le plus souvent organique, polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

30 Le cœur des dendrimères objets de l'invention est également caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être rattaché.

35 Comme défini précédemment, le cœur organique des dendrimères objets de l'invention est, le plus souvent, constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et susceptible d'être rattaché à de multiples chaînes ramifiées.

40 Le dit cœur peut également être caractérisé par une valence multiple qui correspond au nombre de dendrons auxquels il est susceptible d'être directement rattaché pour former un dendrimère dit de première génération.

De manière préférée, le cœur des dendrimères objets de l'invention possède une valence comprise entre 2 et 20, de préférence entre 3 et 10. Ainsi, les dendrimères objets de l'invention dits de première

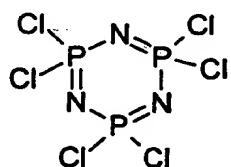
génération peuvent être rattachés à un nombre de dendrons pouvant aller jusqu'à 20, de préférence jusqu'à 10.

Le plus souvent, le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose d'un radical ou d'un groupe chimique plus ou moins complexe, il peut s'agir d'un radical hydrocarboné contenant généralement de 1 à 30 atomes et, le dit radical hydrocarboné peut être linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non.

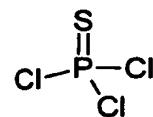
Le cœur des dendrimères objets de l'invention se compose habituellement d'un radical hydrocarboné contenant un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes notamment du chlore. Le cas échéant et de manière préférée, le cœur des dendrimères selon l'invention contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes.

A titre d'exemples de composés précurseurs de radicaux hétéroatomiques utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention, on peut mentionner l'hexachloro-cyclotriphosphazène ou encore le trichlorothiophosphane ; une représentation de la structure chimique de ces deux composés est donnée ci-dessous par les formules (VI) et (VII).

Par composés précurseurs, on entend des composés pouvant précéder la formation ou la préparation des radicaux utiles comme cœur des dendrimères objets de l'invention.



(VI)



(VII)

Les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont des chaînes organiques ramifiées liées au cœur. Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées.

Les dites chaînes ramifiées sont habituellement composées de radicaux hydrocarbonés plus ou moins complexes, les dits radicaux hydrocarbonés peuvent également comprendre nombre d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes notamment le chlore.

Généralement, les dits dendrons sont des séries des dites chaînes ramifiées, autrement dit les dendrimères objets de l'invention possèdent, le plus souvent, des dendrons qui sont composés de chaînes

ramifiées contenant des motifs chimiques pour partie identiques ou similaires les uns aux autres.

Les dendrimères objets de l'invention pouvant posséder un grand nombre de dendrons, le nombre des dits motifs chimiques identiques ou similaires est très variable. De manière habituelle, les dendrimères objets de l'invention possèdent des dendrons qui sont composés de séries de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires. En d'autres termes, les dendrons des dendrimères objets de l'invention se composent le plus souvent de motifs chimiques dont les 9/10, de préférence les 4/5, sont différents les uns des autres.

Les dits motifs chimiques qui composent les dendrons des dendrimères objets de l'invention sont le plus souvent choisis parmi les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoralkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxy sulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyoxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle, acyle.

Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont des fonctions chimiques présentes aux extrémités des dendrons des dits dendrimères, parmi les très nombreuses fonctions chimiques qui peuvent constituer les dites fonctions terminales, on peut, par exemple, citer les fonctions ammonium, amidinium, pyridinium, guanidinium, carboxylate ou encore les acides carboxyliques. Les dites fonctions terminales confèrent habituellement aux dendrimères objets de l'invention

certaines de leurs caractéristiques, notamment la possibilité de très nombreuses réactions individuelles en périphérie.

5 Les fonctions terminales des dendrimères objets de l'invention sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées que constituent les branches des dits dendrimères, soit directement, soit par le moyen d'un résidu organique appelé maillon de connexion pour le présent exposé.

10 Le dit maillon de connexion des dendrimères objets de l'invention se compose le plus souvent d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de préférence de 4 à 20 atomes de carbone, le dit radical pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non.

15 Le dit maillon de connexion peut également se composer d'un radical hydrocarboné tel que défini ci-dessus et contenant, outre des atomes de carbone, un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes ou tout autre élément utiles pour conférer aux dendrimères objets de l'invention les propriétés les caractérisant, notamment leur réactivité chimique.

20 Comme maillons de connexion utiles pour les dendrimères objets de l'invention on peut citer les groupements de type alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle, iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryle, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryle, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryle, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryle, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy, cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxy sulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynylthio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxy carbonyle, acyle.

Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères objets de l'invention comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dendrimères objets de l'invention. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

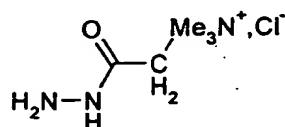
Les dites cavités internes des dendrimères objets de l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³.

Les dendrimères objets de l'invention peuvent être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner les dits dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et dit réactif de Girard T, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P.

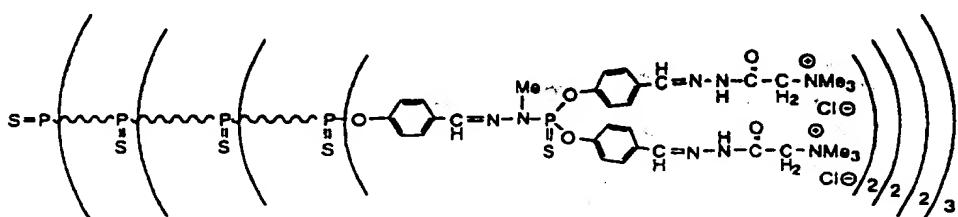


1

5 De manière préférée, les dendrimères objets de l'invention sont porteurs de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, la dite quinzième colonne étant telle que définie précédemment au cours du présent exposé. Plus préférentiellement, les dits dendrimères sont porteurs de liaisons entre atomes de phosphore et atomes d'azote.

10 Ces liaisons entre atomes de la dite quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques peuvent être présentes dans les dendrimères objets de l'invention en des quantités allant de quelques unités à plusieurs milliers, voire plusieurs dizaines de milliers du fait de la taille importante que peuvent avoir les dits dendrimères, par exemple le nombre des dites liaisons peut être compris entre 2 et 80 000, 15 de préférence compris entre 20 et 20 000.

20 A titre d'exemple purement illustratif, la figure (VIII) donne une représentation d'un dendrimère objets de l'invention.



(VIII)

25 Outre le fait d'avoir comme caractéristique essentielle d'être susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de l'invention permettent, le plus souvent, la formation des gels qui ont pour particularité de pouvoir comprendre au sein de leur structure, des volumes d'insertion de deux natures :

30 - les cavités internes propres à la structure ramifiée des dendrimères eux-mêmes ;
 - les espaces, dits interstitiels, issus de la structure tridimensionnelle des dits gels que peuvent former les dits dendrimères.

35 En d'autres termes, les cavités internes sont au sein même des dendrimères objets de l'invention tandis que les espaces interstitiels sont hors de la structure arborescente des dits dendrimères.

Les dites cavités internes des dendrimères selon l'invention ont, généralement, des dimensions comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³.

Les espaces dits interstitiels des gels que peuvent former les dendrimères objets de l'invention ont des dimensions comprises, en général, entre 0,0005 et 50 μm^3 , de préférence entre 0,001 et 20 μm^3 .

5 Ainsi, grâce aux nombreuses propriétés qui les caractérisent et dont la principale est qu'ils sont susceptibles de former des gels, les dendrimères objets de la présente invention peuvent être mis en œuvre non seulement dans des compositions utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique telles que, précédemment, décrites mais également dans nombre d'autres domaines utilisant de manière avantageuse des produits, compositions ou formulations revêtant une forme gélifiée. Ainsi comme produits, composés ou autres matières actives qui peuvent avantageusement être associés aux dendrimères objets de l'invention, on peut citer les dits produits, composés ou autres matières actives utiles dans les domaines de la cosmétique, du bâtiment ou des travaux publics, notamment en association avec des revêtements, des peintures ou des adhésifs, dans le domaine textile, par exemple en association avec des colorants, ou encore associés à des encres pour l'imprimerie, mais également dans les domaines agro-alimentaire, pharmaceutique ou du piégeage de matière ou composés divers, notamment de substances polluantes ou de composés catalytiques, ou bien encore dans le domaine des détergents, notamment des lessives, et de manière générale dans tout domaine faisant usage de composés permettant l'encapsulation.

10

15

20

25

Préparation de nouveaux dendrimères

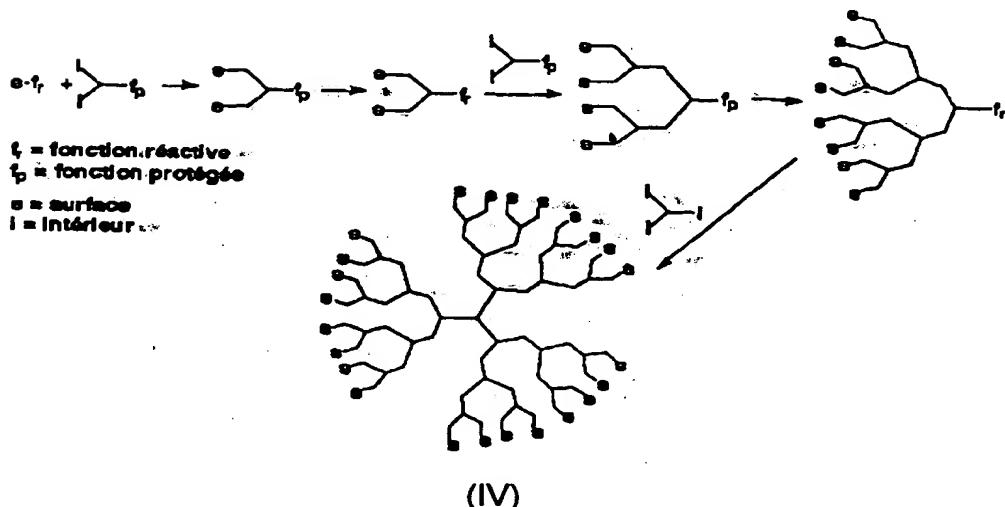
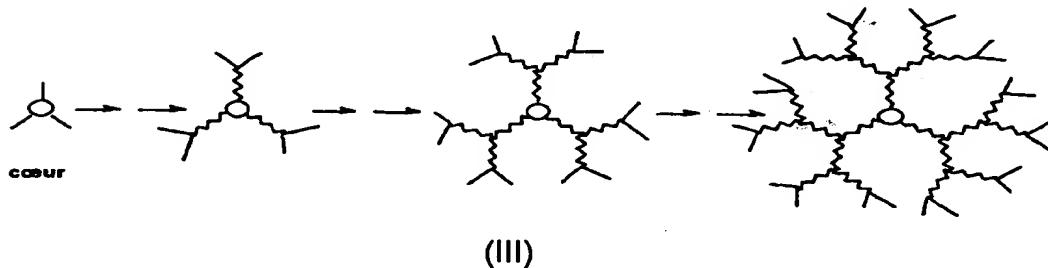
30 Un aspect supplémentaire de la présente invention réside dans les méthodes de préparation des dendrimères objets de l'invention.

35 Pour la préparation des dits dendrimères et comme cela a déjà été mentionné dans le présent texte, on peut, principalement, citer deux types de méthodes, les synthèses divergentes et les synthèses convergentes :

40

- dans les méthodes divergentes, la synthèse s'effectue du cœur vers la périphérie en greffant un nombre de plus en plus grand de petites molécules sur la surface du dendrimère possédant de multiples fonctions chimiques, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (III) ;
- dans les méthodes convergentes, la synthèse s'effectue de la périphérie vers le cœur en associant entre elles des molécules de plus en plus grosses et ayant en permanence une fonction

chimique disponible au niveau du cœur, une représentation d'une telle voie de synthèse est donnée par le schéma (IV).

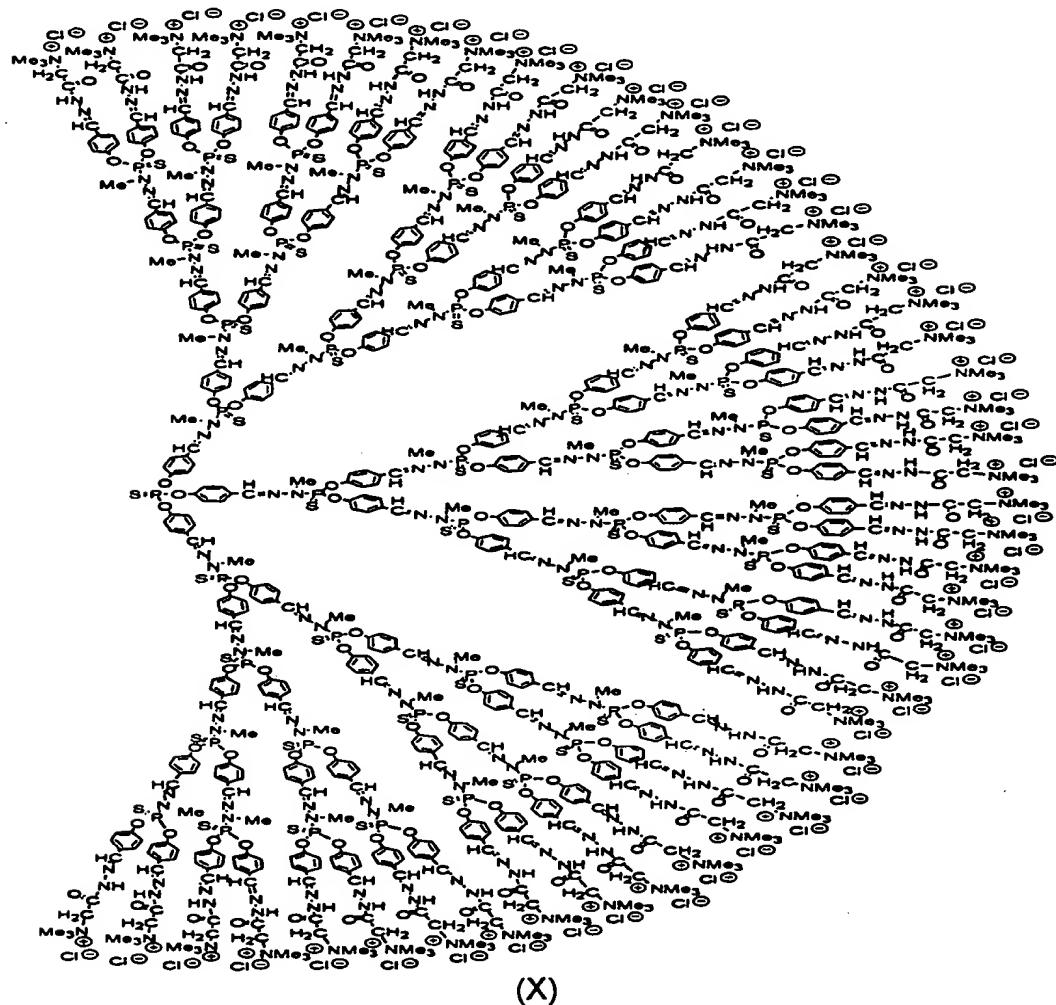


15 De manière préférée, la préparation des dendrimères objets de l'invention met en œuvre les voies de synthèse dites divergentes, c'est-à-dire les voies de synthèse pour lesquelles la croissance des dits dendrimères s'effectue du cœur vers la périphérie des dits dendrimères, le plus souvent par des réactions en cascade.

20 Plus préférentiellement, la préparation des dendrimères objets de l'invention est caractérisée par le fait de faire réagir un dendrimère dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de fonction de type aldéhyde avec un réactif dit de Girard tel que précédemment décrit, de préférence un réactif de Girard T porteur d'un groupement triméthylammonium ou un réactif dit de Girard P porteur d'un groupement pyridinium.

25

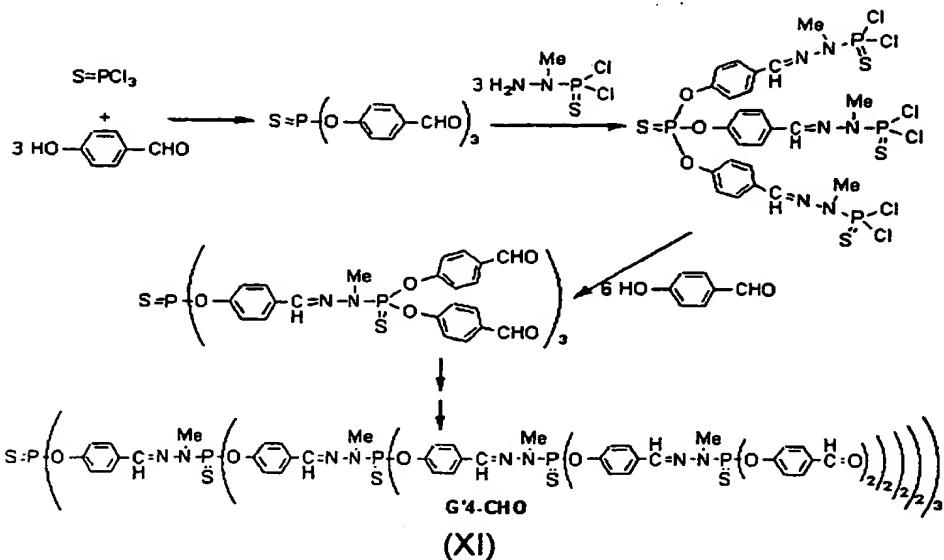
A titre d'exemple, une méthode de préparation du dendrimère représenté par la figure (X) ci-dessous, est donnée plus avant dans le présent texte.



Pour faciliter la compréhension de la suite du présent exposé, le dendrimère représenté par la figure (X) et dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard T est 10 appelé dendrimère G'4-T.

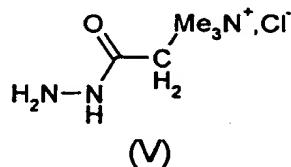
Pour la préparation du dit dendrimère G'4-T, on utilise habituellement un dendrimère dit G'4-CHO dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements de type aldéhyde en périphérie, de préférence toutes les dites fonctions terminales sont constituées de groupements de type aldéhyde en périphérie ; le dit dendrimère G'4-CHO peut être préparé en se référant aux indications données dans l'ouvrage Les dendrimères précédemment cité dans le présent exposé. Pour la préparation du dit dendrimère G'4-CHO, on peut 15

par exemple suivre le schéma réactionnel représenté par la figure (XI) ci-dessous.



5

On peut ensuite faire réagir le dit dendrimère G'4-CHO en présence de réactif dit de Girard T tel que décrit précédemment dans le présent texte et dont une représentation est donnée ci-dessous par la figure (V), et ainsi obtenir le dendrimère dit G'4-T.



En utilisant une méthode de préparation similaire à celle précédemment décrite pour la préparation de dendrimère G'4-T, on peut préparer un dendrimère dit G'4-P dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard P.

20

Les méthodes de traitement et/ou de protection mettant en œuvre les compositions selon l'invention décrites dans le présent exposé font également partie de la dite invention. Parmi les dites méthodes de traitement, celles qui sont préférées sont celles de traitement ou de protection utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.

25

Méthodes de traitement et/ou de protection utiles dans le domaine de l'agriculture, notamment pour le traitement des cultures

Les méthodes de traitement ou de protection des cultures selon l'invention ont pour caractéristique essentielle de comprendre l'étape de mettre en œuvre une quantité efficace et non phytotoxique d'une ou plusieurs compositions selon l'invention.

Par l'expression quantité efficace et non phytotoxique, on entend au sens du présent exposé, une quantité de composition selon l'invention suffisante pour permettre le contrôle et/ou la destruction et/ou l'éradication, notamment des maladies et/ou des champignons et/ou des végétaux nuisibles et/ou des insectes ou animaux nuisibles présents ou susceptibles d'apparaître sur les cultures, ainsi que pour permettre un contrôle satisfaisant de la croissance des dites cultures, et n'entraînant pour les dites cultures aucun symptôme de phytotoxicité.

Une telle quantité est susceptible de varier dans des limites assez larges, notamment selon les cultures traitées, les besoins, la nature des maladies à traiter, des insectes et/ou animaux nuisibles, des végétaux nuisibles, à combattre, détruire ou éradiquer, les degrés d'infestation de ces nuisibles, les conditions climatiques et/ou édaphiques, et la ou les matières actives comprises dans la ou les compositions selon l'invention mises en œuvre.

Les compositions selon l'invention sont le plus souvent mises en œuvre en des quantités comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

Les méthodes de traitement et/ou de protection des cultures selon l'invention peuvent, notamment, mettre en œuvre les compositions selon l'invention préalablement diluées ou dispersées dans une quantité appropriée d'eau.

Méthodes de traitement utiles dans le domaine de l'hygiène publique ou domestique

Pour ce qui concerne les méthodes de traitement ou de protection selon l'invention utiles en hygiène publique ou domestique, elles sont principalement caractérisées par la mise en œuvre d'une ou plusieurs compositions selon l'invention décrites plus haut, particulièrement une ou plusieurs des dites compositions sous forme gélifiée.

Les dites méthodes de traitement utiles en hygiène publique ou domestique mettent en œuvre des quantités efficaces des dites compositions pour permettre de combattre, détruire ou éradiquer les insectes et/ou animaux nuisibles présents ou susceptibles d'apparaître, mais également des quantités efficaces de compositions selon l'invention

contenant une ou plusieurs matières actives régulatrices de la croissance des dits insectes et/ou animaux nuisibles.

Les dites quantités peuvent varier, notamment selon le degré d'infestation de ces insectes et/ou animaux nuisibles à combattre, détruire ou éradiquer ou encore selon les conditions climatiques ou encore selon la matière active pesticide et/ou régulatrice de croissance mise en œuvre. Des quantités de composition selon l'invention, notamment sous la forme d'appâts, de l'ordre de 0,1 à 200g/m² conviennent généralement bien.

10

Même si les différents aspects de la présente invention ont pu, pour certains, être décrits par des caractéristiques particulières ou bien selon des formes avantageuses ou préférées, il est à noter que l'exposé des dits aspects par les dites caractéristiques particulières ou sous des formes avantageuses ou préférées n'est donné qu'à titre d'exemple et que de nombreuses variations des détails des dits aspects de l'invention, notamment de préparation, d'usage ou encore de combinaison, sont envisageables sans se départir de l'esprit ni de l'étendue de la présente invention.

15

De même, il est à noter que l'usage de sous-titres lors de l'exposé des différents aspects de la présente invention n'a pour seul objectif que d'apporter une plus grande clarté au présent exposé et que cet usage ne peut en rien être considéré comme limitatif de l'étendue de ladite l'invention.

20

Des exemples sont donnés ci-dessous afin de permettre une meilleure illustration des différents aspects de la présente invention, ils ne sont donc en rien limitatifs de l'étendue de celle-ci.

25

Les exemples 1 et 2 donnent une illustration de méthodes de préparation de compositions selon l'invention, tandis que l'exemple 3 permet d'illustrer l'aspect de la présente invention relatif à la préparation des dendrimères objets de la dite invention.

30

Exemple 1 :

Pour la préparation d'une composition selon l'invention on procède comme suit : à 724g d'eau, on ajoute 35g de dendrimère de formule (X) appelé G'4-T, 50g de propylèneglycol comme agent antigel, 5g d'un agent mouillant de type polyalcool éthoxylé et 6g d'un agent anti-mousse de type huile siliconée. Dans la solution obtenue, on disperse 200g de fénamidone, matière active fongicide dont le nom chimique est la (4-S)-4-méthyl-2-méthylthio-4-phényl-1-phénylamino-2-imidazoline-5-one. On ajoute ensuite 25g d'un agent épaisseur de type silico-aluminate. Après

35

stockage pendant 14 jours à 54°C du mélange précédemment réalisé, on obtient une composition selon l'invention.

Exemple 2 :

On reproduit la méthode de préparation de l'exemple 1 en remplaçant les 200g de matière active fongicide par 200g d'une matière active insecticide, le fipronil de nom chimique 5-amino-3-cyano-1-(2,6-dichloro-4-trifluoromethyl)phenyl-4-trifluoromethyl-sulfinylpyrazole et les 35g de dendrimère G'4-T par 35g de dendrimère G'4-P tel que précédemment décrit et dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de réactifs dits de Girard P porteurs de groupements pyridinium. On obtient une composition sous forme gélifiée selon l'invention qui, appliquée à raison d'environ 0,1g de matière active pour 100m² de surface à protéger, constitue un appât efficace contre les cafards, en particulier de type *Germanica blatella*.

Exemple 3 :

Pour la préparation du dendrimère G'4-T représenté par la figure (X), on peut procéder de la manière suivante : à 10g de dendrimère G'4-CHO dissous dans 190ml de tétrahydrofurane, on ajoute 100ml d'une solution aqueuse contenant 5,23g de réactif dit de Girard T. Le milieu réactionnel ainsi obtenu est maintenu sous agitation à température ambiante durant environ 15 heures. Après quoi, le dit milieu réactionnel est chauffé à 35°C pendant 4 jours environ. On élimine ensuite les solvants du dit milieu réactionnel, puis on lave avec 300ml de tétrahydrofurane et sous agitation le solide ainsi obtenu. On obtient ainsi le dendrimère G'4-T sous la forme d'une poudre d'aspect blanc qui est ensuite séchée. Le rendement globale de la présente méthode de préparation est quantitatif.

REVENDICATIONS

5 1. Composition utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique caractérisée en ce qu'elle comprend

- une ou plusieurs matières actives utilisables dans les dits domaines ;
- un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel ;
- un support liquide, minéral ou organique.

10 2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend une ou plusieurs matières actives pesticides notamment de type herbicide et/ou fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles, et/ou une ou plusieurs matières actives régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes.

15 3. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 2 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs additifs et/ou adjuvants et/ou agents anti-mottants et/ou colorants et/ou épaisseurs et/ou agents tensioactifs et/ou composés anti-mousse et/ou détergents et/ou agents d'alcalinisation et/ou agents d'adhésion et/ou émulsifiants et/ou agents oxydants et/ou agents anticorrosion et/ou substances attractives et/ou substances alimentaires, ces composés étant de préférence présents en des quantités comprises entre 0 et 50% en poids.

20 4. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que la ou les matières actives sont présentes en des quantités comprises entre 0,5 et 99,99%, de préférence entre 5 et 70% en poids.

25 5. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 4 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère qui, mélangé à de l'eau en proportions pondérales respectives 1,5/98,5, à une température d'environ 65°C, permet, après 48 heures, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane ; de préférence un dendrimère qui, mélangé à de l'eau en proportions pondérales respectives 1/1, à température ambiante, permet, après deux semaines, d'obtenir un produit gélifié qui ne coule pas lorsqu'il est posé, à l'état de masse cubique, sur une surface plane.

30 6. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que le dendrimère qu'elle contient est susceptible de former un gel, de préférence un gel dont la viscosité de type *Brookfield* est

comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

5 7. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère neutre, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine, et/ou qu'elle comprend un dendrimère de type ionique, notamment un dendrimère dont les fonctions terminales sont choisies parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, de préférence les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire ou de type pyridinium, plus préférentiellement parmi les groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, notamment de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium ou de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium.

20 8. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les fonctions terminales sont rattachées aux extrémités des chaînes ramifiées ou dendrons que constituent les branches du dit dendrimère, soit directement, soit par le moyen d'un maillon de connexion, le dit maillon de connexion se composant de préférence d'un radical hydrocarboné contenant de 2 à 50 atomes, plus préférentiellement de 4 à 20 atomes et pouvant être saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non, ou d'un radical hydrocarboné contenant également un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore, des halogènes.

35 9. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère porteur de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, notamment entre atomes de phosphore et atomes d'azote, le nombre des dites liaisons étant, de préférence, compris entre 2 et 80 000, plus préférentiellement compris entre 20 et 20 000.

40 10. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont le cœur est constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel ; et/ou dont le cœur organique possède une valence multiple, de préférence une valence comprise entre 2 et 20, plus préférentiellement entre 3 et 10 ; et/ou dont le cœur se compose d'un radical hydrocarboné et/ou

hétéroatomique contenant de 1 à 30 atomes, de préférence un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique linéaire ou ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non ; et/ou dont le cœur contient un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou encore les halogènes, de préférence le chlore, plus préférentiellement le dit cœur contient jusqu'à 100%, en nombre d'atomes, des dits hétéroatomes ; et/ou dont le cœur est constitué d'un radical issu d'hexachloro-cyclotriphosphazène ou de trichlorothiophosphane.

10. 11. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère dont les dendrons sont composés de radicaux hydrocarbonés et/ou de radicaux hydrocarbonés comprenant des hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore, les halogènes, de préférence le chlore ; et/ou dont les dendrons sont composés de chaînes ramifiées contenant des motifs chimiques identiques ou similaires, de préférence 10%, plus préférentiellement 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires.

20. 12. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle comprend un dendrimère susceptible de former un gel dont la structure comprend des volumes d'insertion de deux natures, de préférence des volumes d'insertion qui sont

25. - les cavités internes du dendrimère dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,001 et 30nm³, plus préférentiellement entre 0,01 et 10nm³ ;
 - les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,0005 et 50µm³, plus préférentiellement entre 0,001 et 20µm³.

30. 13. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 12 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,1 et 60%, en poids.

35. 14. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 13 caractérisée en ce que la moitié au moins de la ou des matières actives est contenue dans les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel.

40. 15. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 14 caractérisée en ce que le support liquide ou solvant qu'elle contient est de l'eau et/ou un ou plusieurs solvants organiques.

16. Composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 15 caractérisée en ce qu'elle contient une quantité de solvant comprise entre 0 à 99% en poids.

5 17. Composition pulvérulente utilisable dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique caractérisée en ce que, mélangée à un solvant et/ou à un mélange de solvants, elle est susceptible de reprendre la forme d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16.

10 18. Composition pulvérulente selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle comprend

15 - une ou plusieurs matières actives pesticides, notamment herbicide et/ou fongicide et/ou insecticide et/ou acaricide et/ou rodenticide et/ou nématocide et/ou répulsive d'insectes et/ou d'animaux nuisibles, et/ou régulatrices de croissance des plantes et/ou des insectes ;
- un ou plusieurs dendrimères susceptibles de former un gel.

20 19. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 17 et 18 caractérisée en ce qu'elle comprend un ou plusieurs adjuvants et/ou additifs de formulation, notamment des agents anti-mottants, des colorants, des épaississants, des agents tensioactifs, des composés anti-mousse, des détergents, des dispersants, des agents d'alcalinisation, des agents d'adhésion, des émulsifiants, des agents oxydants, des agents anticorrosion ou toute autre substance spécifique à un emploi particulier telles des substances attractives et/ou alimentaires pour la fabrication d'appâts

25 30 20. Composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 17 à 19 caractérisée en ce qu'elle comprend une quantité de matières actives comprise entre 2 et 99,99%, de préférence entre 5 et 95% en poids et une quantité de dendrimère comprise entre 0,01 et 99,5%, de préférence entre 0,5 et 50%, en poids.

35 21. Procédé de préparation d'une composition pulvérulente selon l'une ou l'autre des revendications 18 à 20 caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'éliminer totalement ou partiellement le ou les solvants d'une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 16.

40 22. Dendrimère caractérisé en ce qu'il possède une structure arborescente, la dite structure comprenant

- un cœur constitué d'un groupement chimique organique polyfonctionnel et capable d'être lié à une pluralité de chaînes ramifiées, de préférence un cœur possédant une valence comprise entre 2 et 20,

plus préférentiellement entre 3 et 10, encore plus préférentiellement un cœur se composant d'un radical ou d'un groupe chimique hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique voire polycyclique et/ou saturé ou insaturé et/ou substitué ou non, comprenant ou non un ou plusieurs hétéroatomes, notamment de l'oxygène, du soufre, de l'azote, du phosphore ou encore des halogènes et contenant de 1 à 30 atomes ;

- des branches, composées de fragments organiques linéaires ou ramifiés, liées entre elles et au cœur, organisées de manière arborescente, et composées, de préférence, de motifs chimiques constitués de radicaux hydrocarbonés et/ou d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou les halogènes, plus préférentiellement composées de motifs chimiques parmi lesquels 10%, de préférence 20%, du nombre total des dits motifs chimiques sont identiques ou similaires ;

- des fonctions chimiques terminales rattachées aux extrémités des branches soit directement, soit par le moyen d'un maillon de connexion constitué d'un radical hydrocarboné et/ou hétéroatomique, contenant de 2 à 50 atomes, de préférence de 4 à 20 atomes, de carbone et/ou d'hétéroatomes tels l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou les halogènes; le dit radical étant saturé ou insaturé et/ou linéaire ou ramifié et/ou substitué ou non ;

- des cavités internes, de préférence de dimensions comprises entre 0,001 et 30nm³, plus préférentiellement de dimensions comprises entre 0,01 et 10nm³.

23. Dendrimère selon la revendication 22 caractérisé en ce que les maillons de connexion et/ou les motifs chimiques qu'il contient sont choisis parmi les groupements alkyle, aryle, alkoxyalkyle, alkoxyaryle, alkylhydrazinoyle, arylhydrazinoyle, carboxyalkyl-hydrazido et notamment carboxyméthyl-hydrazido, cyanoalkyle, allyle, propargyle, halocycloalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, aminoalkyle, N-alkylaminoalkyle, N,N-dialkylaminoalkyle, acylaminoalkyle, arylalkyle, phényle iminoalkyle, iminoaryle, imidoalkyle, amidoaryle, phosphoalkyle, phosphoryle, thiophosphoryle, phosphoraminoalkyle, phosphoraminoaryl, phosphoriminoalkyle, phosphoriminoaryl, phosphorimidoalkyle, phosphorimidoaryl, hydrazinoalkyle, hydrazinoaryl, allylidenealkylhydrazinoyle, allylidenearylhydrazinoyle, époxybenzylidene, dialkylphosphorimidoyle, diarylphosphorimidoyle, thioimidophosphoryle, thio-N-alkylazophosphoryle, thio-N-arylazophosphoryle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupements du type hydroxy, mercapto, nitro, thiocyanato, azido, cyano, pentafluorosulfonyle, alkyle, aryle, haloalkyle, alkoxy, haloalkoxy, alkylthio, haloalkylthio, alkoxyalkyle, haloalkoxyalkyle, alkylthioalkyle, haloalkylthioalkyle, cyanoalkyle, cyanoalkoxy,

5 cyanoalkylthio, alkylsulfinyle, haloalkylsulfinyle, alkylsulfonyle, haloalkylsulfonyle et alkoxysulfonyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, alcényloxy, alcynyloxy, alcénylthio, alcynythio, amino, N-alkylamino, N,N-dialkylamino, acylamino, hydroxy, alkoxy, carboxy, carbamoyle, N-alkylcarbamoyle, N,N-dialkylcarbamoyle, alkoxycarbonyle, acyle.

10 24. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 22 et 23 caractérisé en ce qu'il comprend des fonctions terminales de type ammonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou pyridinium et/ou carboxylate et/ou acide carboxylique et/ou phosphonique et/ou sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou amine, de préférence des fonctions terminales de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, notamment de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium ou de type chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium.

15 25. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 22 à 24 caractérisé en ce qu'il est porteur de liaisons entre atomes de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments chimiques, notamment entre atomes de phosphore et atomes d'azote, le nombre des dites liaisons étant, de préférence, compris entre 2 et 80 000, plus préférentiellement compris entre 20 et 20 000.

20 26. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 22 à 25 caractérisé en qu'il est susceptible de former un gel.

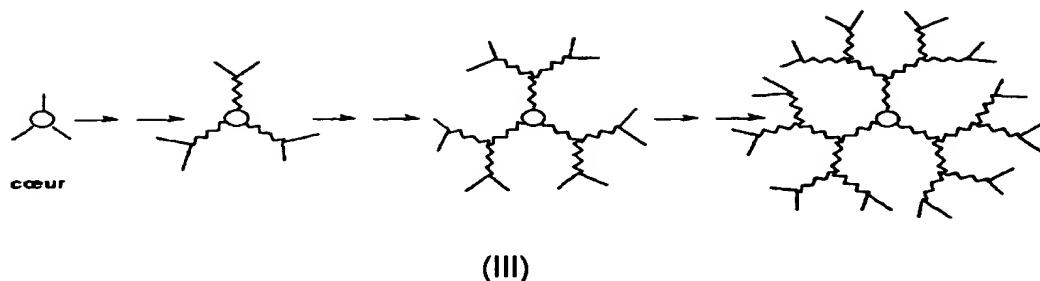
25 27. Dendrimère selon l'une ou l'autre des revendications 22 à 26 caractérisé en qu'il est susceptible de former un gel comprenant, au sein de sa structure, des volumes d'insertion de deux natures :

30 - les cavités internes du dendrimère dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,001 et 30nm³, plus préférentiellement entre 0,01 et 10nm³ ;

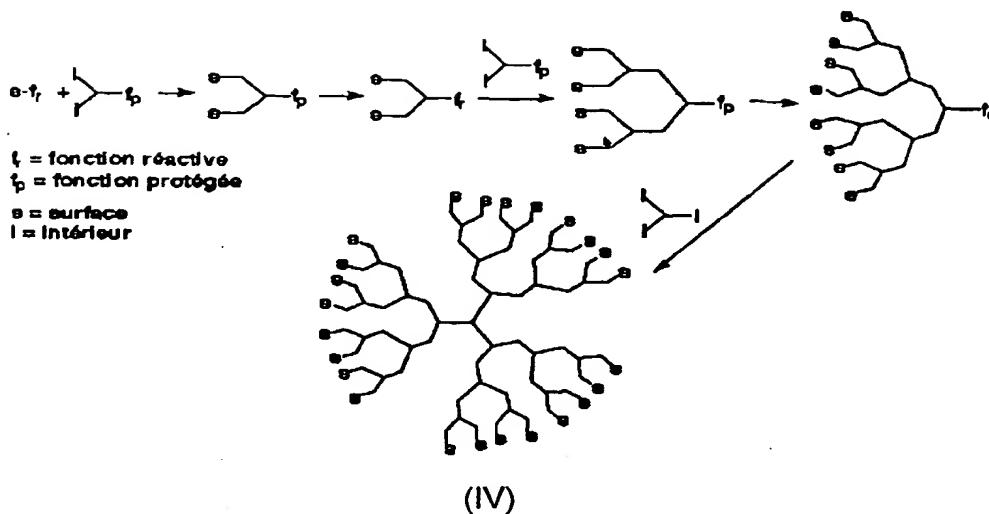
35 - les espaces interstitiels de la structure tridimensionnelle du gel dont les dimensions sont, de préférence, comprises entre 0,0005 et 50µm³, plus préférentiellement entre 0,001 et 20µm³.

40 28. Procédé de traitement et/ou de protection des cultures caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 20, la dite composition comprenant une ou plusieurs matières actives utilisables en agriculture, de préférence le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 1g/ha et 5kg/ha.

29. Procédé de traitement et/ou de protection utile en hygiène publique ou domestique caractérisé en ce qu'il met en œuvre une composition selon l'une ou l'autre des revendications 1 à 20, notamment une composition sous forme gélifiée, de préférence, le dit procédé de traitement et/ou de protection met en œuvre des quantités de la dite composition comprises entre 0,1 et 200g/m² de surface à traiter et/ou à protéger.



5



10

En outre, par ces modes de construction, l'ensemble des points de jonction des branches situés à une distance similaire du cœur des dendrimères employés pour les compositions selon l'invention peuvent être définis comme faisant partie d'une même génération, chaque génération peut alors définir pour les dits dendrimères des couches constituées par ces points de jonction.

15

D'autre part, ce mode de construction des dendrimères, par répétition d'étapes, est avantageux en ce qu'il peut permettre un contrôle précis, entre autres, de leur masse moléculaire, de leur taille, de leur forme ainsi que de leur capacité à réagir chimiquement.

20

On peut se reporter aux différents textes de l'ouvrage Les dendrimères de l'association ECRIN publié en juin 1998 par les éditions SACER, dans lesquels sont décrits des dendrimères.

25

compositions selon l'invention, sont des colloïdes de phase substantiellement continue et qui donnent un produit visqueux de type gelée ; il peut également s'agir d'un système dispersé consistant par exemple en un composé de poids moléculaire élevé ou en un agrégat de molécules de dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention, en association intime avec un support liquide, minéral ou organique.

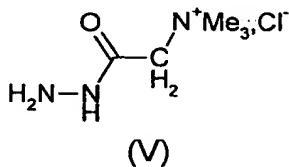
Selon une variante préférée de l'invention, les gels que sont susceptibles de former les dendrimères pour l'invention ont une viscosité de type *Brookfield* comprise entre 400 et 10 000 centipoises, plus préférentiellement comprise entre 800 et 5 000 centipoises.

Les dendrimères selon l'invention et qui sont donc les dendrimères susceptibles de former un gel, peuvent notamment être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

Comme dendrimères utiles selon l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères utiles selon l'invention et qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères utiles pour les compositions selon l'invention et qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner des dendrimères particuliers dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des radicaux issus de groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthyllammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et qui sera appelé réactif de Girard T pour la suite du présent texte, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P pour la suite du présent texte.



Outre le cœur, les dendrons et les fonctions terminales, les dendrimères objets de l'invention comprennent des cavités internes résultant, de façon inhérente, de l'existence des ramifications propres à la structure spatiale des dits dendrimères.

Les dites cavités internes permettent notamment l'inclusion de substances variées au sein de la structure arborescente des dendrimères objets de l'invention. Toutefois, la taille et l'accessibilité de ces cavités internes limite l'inclusion des dites substances aux seules molécules dont la taille et les propriétés leurs sont compatibles.

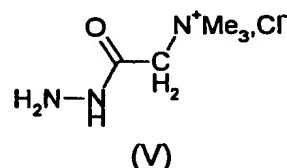
Les dites cavités internes des dendrimères objets de l'invention ont des dimensions, généralement, comprises entre 0,001 et 30nm³, de préférence entre 0,01 et 10nm³.

Les dendrimères objets de l'invention peuvent être des dendrimères neutres ou des dendrimères de type ionique, indifféremment de type anionique ou cationique.

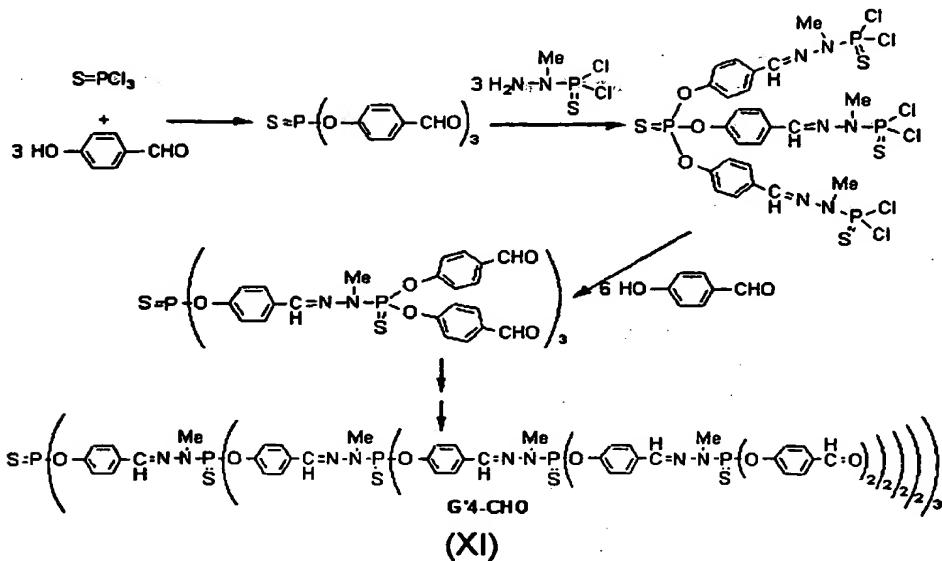
Comme dendrimères objets de l'invention qui sont neutres, on peut citer ceux dont les fonctions terminales sont principalement constituées de groupements de type acide carboxylique et/ou de type phosphonique et/ou de type sulfonique, sulfonate ou sulfate et/ou de type amine.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont de type ionique, on peut avantageusement mentionner les dendrimères dont les fonctions terminales sont essentiellement constituées de groupements choisis parmi les groupements carboxylate et/ou sulfonium et/ou phosphonium et/ou amidinium et/ou guanidinium et/ou ammonium, par exemple les groupements de type ammonium secondaire, tertiaire ou quaternaire, tout particulièrement les groupements de type pyridinium.

Comme dendrimères objets de l'invention qui sont tout particulièrement avantageux, on peut mentionner les dits dendrimères dont les fonctions terminales comprennent essentiellement des groupements de type halogénure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-trialkylammonium, groupements parmi lesquels on peut, à titre d'exemple, citer le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-triméthylammonium représenté par la figure (V) ci-dessous et dit réactif de Girard T, de même que l'on peut mentionner le chlorure de N-hydrazinoyl-carbonyl-méthyl-N,N,N-pyridinium appelé réactif de Girard P.



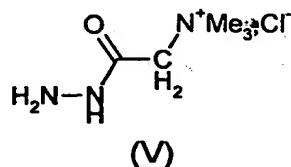
par exemple suivre le schéma réactionnel représenté par la figure (XI) ci-dessous.



5

10

On peut ensuite faire réagir le dit dendrimère G'4-CHO en présence de réactif dit de Girard-T tel que décrit précédemment dans le présent texte et dont une représentation est donnée ci-dessous par la figure (V), et ainsi obtenir le dendrimère dit G'4-T.



15

En utilisant une méthode de préparation similaire à celle précédemment décrite pour la préparation de dendrimère G'4-T, on peut préparer un dendrimère dit G'4-P dont les fonctions terminales comprennent des radicaux chimiques issus de réactifs de Girard P.

20

25

Les méthodes de traitement et/ou de protection mettant en œuvre les compositions selon l'invention décrites dans le présent exposé font également partie de la dite invention. Parmi les dites méthodes de traitement, celles qui sont préférées sont celles de traitement ou de protection utiles dans les domaines de l'agriculture et/ou de l'hygiène publique ou domestique.